

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

2872
#2
✓
5-21-6

Attorney Docket No.: 02124/HG

IN THE UNITED STATES PATENT
AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Satoru SHOSHI et al
Serial Number : 10/085,570
Filed : 27 Feb 2002
Art Unit : 2872

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify this
correspondence is being
deposited with the United
States Postal Service with
sufficient postage as First
Class mail in an envelope
addressed to:
Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231 on the
date noted below.

RECEIVED
MAY 13 2002
TO 2800 MAIL ROOM

Attorney: 
Herbert Goodman

Dated: May 1, 2002

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

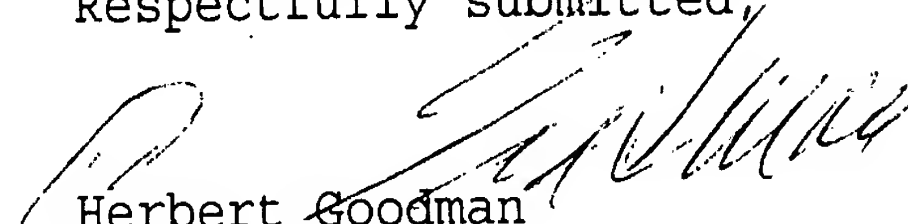
Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Enclosed are Certified Copy(ies); priority is claimed
under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>
JAPAN	2001-093131	March 28 2001

Respectfully submitted,


Herbert Goodman
Reg.No. 17,081

Frishauf, Holtz, Goodman
& Chick, P.C.
767 Third Avenue - 25th Fl.
New York, N.Y. 10017-2023
TEL: (212) 319-4900
FAX: (212) 319-5101
HG/pob



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED
MAY 13 2002
JTC 2800 MAIL ROOM
unit 2872

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 3月28日

出願番号
Application Number: 特願2001-093131

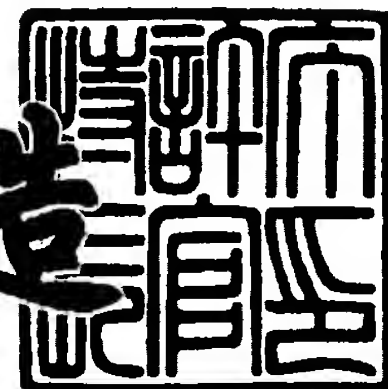
[ST.10/C]: [JP2001-093131]

出願人
Applicant(s): リンテック株式会社

2002年 3月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3019387

【書類名】 特許願

【整理番号】 20011040

【提出日】 平成13年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県越谷市袋山 1 4 5 9 - 1 - 4 0 5

 【氏名】 所司 悟

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県川越市の場 2 1 8 0 - 1 0

 【氏名】 小野澤 豊

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県浦和市岸町 5 - 1 0 - 5

 【氏名】 丸岡 重信

【特許出願人】

 【識別番号】 000102980

 【住所又は居所】 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号

 【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075351

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 内山 充

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 046983

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9717884

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学用フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A) 電離放射線による硬化樹脂を含む厚さ $2 \sim 20 \mu\text{m}$ のハードコート層、(B) 電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.70 \sim 1.95$ の範囲にある厚さ $30 \sim 120 \text{ nm}$ の高屈折率層 I、(C) 電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.60 \sim 1.70$ の範囲にある厚さ $5 \sim 70 \text{ nm}$ の高屈折率層 II、及び (D) シロキサン系ポリマーを含み、屈折率が $1.37 \sim 1.47$ の範囲にある厚さ $60 \sim 180 \text{ nm}$ の低屈折率層を順次積層したことを特徴とする光学用フィルム。

【請求項 2】

(A) 層のハードコート層がアンチグレア性ハードコート層である請求項 1 記載の光学用フィルム。

【請求項 3】

(B) 層の高屈折率層 I における金属酸化物が酸化チタン及び／又は錫ドープ酸化インジウムである請求項 1 又は 2 記載の光学用フィルム。

【請求項 4】

(C) 層の高屈折率層 II における金属酸化物がアンチモンドープ酸化錫である請求項 1、2 又は 3 記載の光学用フィルム。

【請求項 5】

(D) 層の低屈折率層が帯電防止性能を有する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光学用フィルム。

【請求項 6】

さらに、(D) 層上に、(E) 防汚コート層を設けてなる請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光学用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学用フィルムに関し、さらに詳しくは、プラズマディスプレイ（PDP）、ブラウン管（CRT）、液晶ディスプレイ（LCD）などの画像表示素子の表面の光の反射を効果的に防止し、かつ耐擦傷性に優れる上、製造コストの低い光学用フィルムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

PDP、CRT、LCDなどのディスプレイにおいては、画面に外部から光が入射し、この光が反射して表示画像を見ずらくすることがあり、特に近年、フラットパネルディスプレイの大型化に伴い、上記問題を解決することが、ますます重要な課題となってきた。

このような問題を解決するために、これまで種々のディスプレイに対して、様々な反射防止処置や防眩処置がとられている。その一つとして反射防止フィルムを各種のディスプレイに使用することが行われている。

この反射防止フィルムは、従来、蒸着やスパッタリングなどのドライプロセス法により、基材フィルム上に、低屈折率の物質（ MgF_2 ）を薄膜化する方法や、屈折率の高い物質〔ITO（錫ドープ酸化インジウム）、 TiO_2 など〕と屈折率の低い物質（ MgF_2 、 SiO_2 など）を交互に積層する方法などで作製されている。しかしながら、このようなドライプロセス法で作製された反射防止フィルムは、製造コストが高くつくのを逃れないという問題があった。

そこで、近年、ウェットプロセス法、すなわちコーティングにより反射防止フィルムを作製することが試みられている。しかしながら、このウェットプロセス法により作製された反射防止フィルムにおいては、前記のドライプロセス法による反射防止フィルムに比べて、表面の耐擦傷性に劣るという問題が生じる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、PDP、CRT、LCDなどの画像表示素子の表面の光の反射を効果的に防止し、かつ耐擦傷性に優れ、しかも製造コストの低い光学用フィルムを提供することを目的としてなされたものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、反射防止性能及び耐擦傷性に優れ、かつ安価な反射防止フィルムについて鋭意研究を重ねた結果、基材フィルム上に、ウェットプロセスにより、特定の性状と厚さを有するハードコート層、高屈折率層Ⅰ、高屈折率層Ⅱ及び低屈折率層を順次積層し、さらに場合により、防汚コート層を設けた反射防止フィルムが、光学用フィルムとして、前記目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- (1) 基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A) 電離放射線による硬化樹脂を含む厚さ $2 \sim 20 \mu\text{m}$ のハードコート層、(B) 電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.70 \sim 1.95$ の範囲にある厚さ $30 \sim 120 \text{ nm}$ の高屈折率層Ⅰ、(C) 電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.60 \sim 1.70$ の範囲にある厚さ $5 \sim 70 \text{ nm}$ の高屈折率層Ⅱ、及び(D) シロキサン系ポリマーを含み、屈折率が $1.37 \sim 1.47$ の範囲にある厚さ $60 \sim 180 \text{ nm}$ の低屈折率層を順次積層したことを特徴とする光学用フィルム、
 - (2) (A) 層のハードコート層がアンチグレア性ハードコート層である第1項記載の光学用フィルム、
 - (3) (B) 層の高屈折率層Ⅰにおける金属酸化物が酸化チタン及び／又は錫ドープ酸化インジウムである第1項又は第2項記載の光学用フィルム、
 - (4) (C) 層の高屈折率層Ⅱにおける金属酸化物がアンチモンドープ酸化錫である第1項、第2項又は第3項記載の光学用フィルム、
 - (5) (D) 層の低屈折率層が帯電防止性能を有する第1項ないし第4項のいずれかに記載の光学用フィルム、及び
 - (6) さらに、(D) 層上に、(E) 防汚コート層を設けてなる第1項ないし第5項のいずれかに記載の光学用フィルム、
- を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の光学用フィルムは、ウェットプロセス法により、基材フィルムの少な

くとも一方の面に、(A) ハードコート層、(B) 高屈折率層 I、(C) 高屈折率層 II 及び (D) 低屈折率層が順次積層され、さらに所望により該 (D) 層上に (E) 防汚コート層が設けられた構造を有する反射防止フィルムである。

本発明の光学用フィルムにおける基材フィルムについては特に制限はなく、従来光学用反射防止フィルムの基材として公知のプラスチックフィルムの中から適宜選択して用いることができる。このようなプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アセチルセルロースブチレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム等を挙げることができる。

これらの基材フィルムは、透明、半透明のいずれであってもよく、また、着色されていてもよいし、無着色のものでもよく、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば液晶表示体の保護用として用いる場合には、無色透明のフィルムが好適である。

これらの基材フィルムの厚さは特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常 $15 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。また、この基材フィルムは、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。また、片面又は両面

にプライマー処理を施したものも用いることができる。

【 0 0 0 6 】

本発明の光学用フィルムにおいては、前記基材フィルムの少なくとも一方の面に、まず（A）層である電離放射線による硬化樹脂を含むハードコート層が設けられる。このハードコート層はアンチグレア性を有することが好ましく、したがって、該ハードコート層中には、前記電離放射線による硬化樹脂と共に、アンチグレア性を付与する各種充填剤を含有させることができる。

このようなハードコート層は、例えば電離放射線硬化性化合物と、所望により、アンチグレア性を付与する充填剤や光重合開始剤などを含むハードコート層形成用塗工液を、基材フィルム上にコーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射して、該塗膜を硬化させることにより、形成することができる。

前記の電離放射線硬化性化合物としては、例えば光重合性プレポリマー及び／又は光重合性モノマーを挙げることができる。上記光重合性プレポリマーには、ラジカル重合型とカチオン重合型があり、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーとしては、例えばポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系などが挙げられる。ここで、ポリエステルアクリレート系プレポリマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。さらに、ポリオールアクリレート系プレポリマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。これらの光重合

性プレポリマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0007】

一方、カチオン重合型の光重合性プレポリマーとしては、エポキシ系樹脂が通常使用される。このエポキシ系樹脂としては、例えばビスフェノール樹脂やノボラック樹脂などの多価フェノール類にエピクロルヒドリンなどでエポキシ化した化合物、直鎖状オレフィン化合物や環状オレフィン化合物を過酸化物などで酸化して得られた化合物などが挙げられる。

また、光重合性モノマーとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能アクリレートが挙げられる。これらの光重合性モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、前記光重合性プレポリマーと併用してもよい。

【0008】

一方、所望により用いられる光重合開始剤としては、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーや光重合性モノマーに対しては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル

、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロプル)ケトン、ベンゾフェノン、*p*-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、*p*-ジメチルアミン安息香酸エステルなどが挙げられる。また、カチオン重合型の光重合性プレポリマーに対する光重合開始剤としては、例えば芳香族スルホニウムイオン、芳香族オキソスルホニウムイオン、芳香族ヨードニウムイオンなどのオニウムと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネートなどの陰イオンとからなる化合物が挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その配合量は、前記光重合性プレポリマー及び／又は光重合性モノマー100重量部に対して、通常0.2~10重量部の範囲で選ばれる。

【0009】

一方、所望により用いられるアンチグレア性を付与する充填剤としては、従来アンチグレア性を付与するための充填剤として知られているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような充填剤としては、例えば平均粒径1.5~7 μm 程度のシリカ粒子、コロイド状シリカ粒子のアミン化合物による凝集物であって、平均粒径が0.5~10 μm 程度のもの、あるいは平均粒径0.5~5 μm 程度のシリカ粒子と平均粒径1~60 nm程度の金属酸化物微粒子との混合物などを挙げることができる。これらの充填剤のハードコート層

における含有量は、得られる光学用フィルムの防眩性能や耐擦傷性を考慮して、適宜選定するのがよい。

本発明において用いられるハードコート層形成用塗工液は、必要に応じ、適当な溶剤中に、前記の電離放射線硬化性化合物及び所望により用いられる前記の充填剤や光重合開始剤、さらには各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤などを、それぞれ所定の割合で加え、溶解又は分散させることにより、調製することができる。

この際用いる溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが挙げられる。

このようにして調製された塗工液の濃度、粘度としては、コーティング可能な濃度、粘度であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。

【0010】

次に、基材フィルムの一方向の面に、上記塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、コーティングして塗膜を形成させ、乾燥後、これに電離放射線を照射して該塗膜を硬化させることにより、ハードコート層が形成される。

電離放射線としては、例えば紫外線や電子線などが挙げられる。上記紫外線は、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプなどで得られる。一方電子線は、電子線加速器などによって得られる。この電離放射線の中では、特に紫外線が好適である。なお、電子線を使用する場合は、重合開始剤を添加することなく、硬化膜を得ることができる。

このようにして形成されたハードコート層の厚さは2～20 μm の範囲である。この厚さが2 μm 未満では得られる光学用フィルムの耐擦傷性が十分に発揮さ

れないおそれがあるし、また $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えるとハードコート層にクラックが発生することがある。このハードコート層の好ましい厚さは $3\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり、特に $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好適である。

本発明の光学用フィルムにおいては、この (A) 層のハードコート層の屈折率は、通常 $1.47\sim 1.60$ 、好ましくは $1.49\sim 1.55$ の範囲である。

本発明の光学用フィルムにおいては、前記ハードコート層上に、(B) 層である高屈折率層 I 及び (C) 層である高屈折率層 II が順次形成される。

前記 (B) 層の高屈折率層 I は、電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.70\sim 1.95$ の範囲にあり、かつ厚さが $30\sim 120\text{ nm}$ の範囲である。該屈折率が 1.70 未満では反射防止性能に優れる光学用フィルムが得られにくく、本発明の目的が達せられない。また、屈折率が 1.95 を超える層は形成することが困難である。好ましい屈折率は $1.70\sim 1.75$ の範囲である。

【 0 0 1 1 】

前記金属酸化物としては、膜厚が $30\sim 120\text{ nm}$ にて屈折率が $1.70\sim 1.95$ の範囲にある層が得られるものであればよく、特に制限されず、例えば酸化チタン、錫ドープ酸化インジウム、酸化タンタルなどが挙げられる。これらの中で、酸化チタン及び錫ドープ酸化インジウムが好ましい。これらの金属酸化物は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

高屈折率層 I における前記金属酸化物の含有量としては特に制限はなく、該高屈折率層 I の所望の膜厚及び屈折率などに応じて、適宜選定されるが、通常、硬化樹脂 100 重量部に対し、 $200\sim 600$ 重量部程度である。

この高屈折率層 I は、以下のようにして形成することができる。まず、必要に応じ、適当な溶剤中に、電離放射線硬化性化合物、前記金属酸化物及び所望により用いられる光重合開始剤や各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤などを、それぞれ所定の割合で加え、溶解又は分散させて塗工液を調製する。次に、この塗工液を、(A) 層のハードコート層上コーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射して、該塗膜を硬化させることにより、(B) 層の高屈折率層 I を形成することができる。

ここで、電離放射線硬化性化合物、光重合開始剤、塗工液の調製に用いられる溶剤、塗工液のコーティング方法及び電離放射線などは、前述の（A）層であるハードコート層についての説明で示したとおりである。

【 0 0 1 2 】

次に、この高屈折率層 I 上に設けられる（C）層の高屈折率層 II は、電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が 1.60～1.70 の範囲にあり、かつ厚さが 5～70 nm の範囲である。この（C）層は、屈折率が高く、かつその上に設けられる（D）層のシロキサン系ポリマーを含む低屈折率層との密着性に優れることが肝要である。このような点から、前記金属酸化物としては、上記条件を満たすものであればよく、特に制限はないが、例えばアンチモンドープ酸化錫（ATO）、酸化錫などを好ましく挙げることができる。これらの金属酸化物は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

この金属酸化物層 II の屈折率が 1.60 未満では反射防止性能に優れる光学用フィルムが得られにくく、本発明の目的が達せられない。また、その上に設けられる（D）層との密着性に優れ、かつ屈折率が 1.70 を超える層は得られにくい。

【 0 0 1 3 】

つまり、本発明の光学用フィルムにおいては、（A）層のハードコート層上に高屈折率層 I 及び II を積層することにより、この層 I と層 II が一体化して高屈折率層として機能すると共に、（D）層のシロキサン系ポリマーを含む低屈折率層との密着性に優れる層を形成することができる。

高屈折率層 II における前記金属酸化物の含有量としては特に制限はなく、該高屈折率層 II の所望の膜厚及び屈折率などに応じて、適宜選定されるが、通常硬化樹脂 100 重量部に対し、200～600 重量部程度である。

この高屈折率層 II は、以下のようにして形成することができる。まず、必要に応じ、適当な溶剤中に、電離放射線硬化性化合物、前記金属酸化物及び所望により用いられる光重合開始剤や各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤などを、それぞれ所定の割合で加え、溶解又は分散させて塗工液を調製する。次に、この塗工液を、（B）層の高屈折率層 I 上に

コーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射して該塗膜を硬化させることにより、(C)層の高屈折率層IIを形成することができる。

ここで、電離放射線硬化性化合物、光重合開始剤、塗工液の調製に用いられる溶剤、塗工液のコーティング方法及び電離放射線などは、前述の(A)層であるハードコート層についての説明で示したとおりである。

本発明においては、前記(A)層のハードコート層、(B)層の高屈折率層I及び(C)層の高屈折率層IIの形成は、以下に示す方法で行うのが有利である。

まず、基材フィルム的一方の面にハードコート層形成用塗工液をコーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射してハーフキュア状態に硬化させる。この際、紫外線を照射する場合には、光量は、通常 $50 \sim 150 \text{ mJ/cm}^2$ 程度である。次いで、このようにして形成されたハーフキュア状態の硬化層上に、(B)層形成用塗工液をコーティングして塗膜を形成させ、上記と同様に電離放射線を照射してハーフキュア状態に硬化させる。次に、このハーフキュア状態の硬化層上に、(C)層形成用塗工液をコーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を十分に照射し、前記(A)層及び(B)層と共に完全に硬化させる。この際、紫外線を照射する場合、光量は、通常 $400 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度である。

このようにして、基材フィルム上に、(A)層と(B)層間、及び(B)層と(C)層間の密着性に優れる(A)層のハードコート層、(B)層の高屈折率層I及び(C)層の高屈折率層IIが順次形成される。

【0014】

本発明の光学用フィルムにおいては、このようにして形成された(C)層の高屈折率層II上に、(D)層である低屈折率層が形成される。この低屈折率層は、シロキサン系ポリマーを含むものであって、屈折率が $1.37 \sim 1.47$ の範囲にあり、かつ厚さが $60 \sim 180 \text{ nm}$ の範囲である。該屈折率や厚さが上記範囲を逸脱すると反射防止性能及び耐擦傷性に優れる光学用フィルムが得られにくい。

このシロキサン系ポリマーを含む層としては、例えば無機シリカ系化合物(ポリケイ酸も含む)、ポリオルガノシロキサン系化合物、あるいはこれらの混合系を含む層を挙げることができる。この層を形成する無機シリカ系化合物やポリオルガノシロキサン系化合物は従来公知の方法によって製造することができる。

例えば、一般式 [1]



〔式中の R^1 は非加水分解性基であって、アルキル基、置換アルキル基（置換基：ハロゲン原子、水酸基、チオール基、エポキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基など）、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、 R^2 は低級アルキル基であり、 n は 0 又は 1～3 の整数である。 R^1 及び OR^2 がそれぞれ複数ある場合、複数の R^1 は同一でも異なっているいてもよく、また複数の OR^2 は同一でも異なっているいてもよい。〕

で表されるアルコキシシラン化合物を、塩酸や硫酸などの無機酸、シュウ酸や酢酸などの有機酸を用いて部分又は完全加水分解し、重縮合させる方法が好ましく用いられる。

この場合、 n が 0 の化合物、すなわちテトラアルコキシシランを完全加水分解すれば無機シリカ系の化合物が得られるし、部分加水分解すれば、ポリオルガノシロキサン系化合物又は無機シリカ系化合物とポリオルガノシロキサン系化合物との混合系が得られる。一方、 n が 1～3 の化合物では、非加水分解性基を有するので、部分又は完全加水分解により、ポリオルガノシロキサン系化合物が得られる。この際、加水分解を均一に行うために、適当な有機溶媒を用いてもよい。

【0015】

前記一般式 [1] で表されるアルコキシシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ- sec -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビ

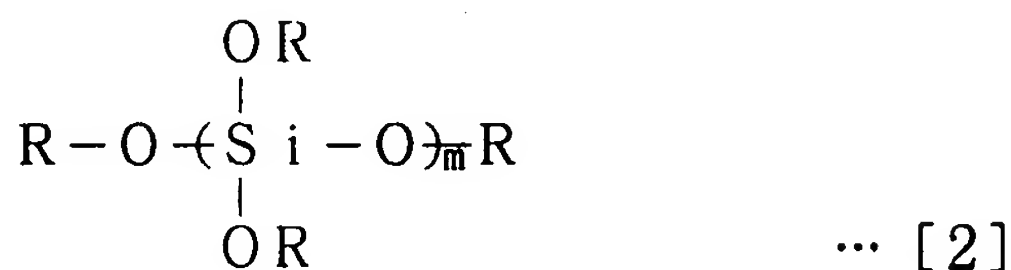
ニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシランなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

また、この際、必要ならば、アルミニウム化合物、例えば塩化アルミニウムやトリアルコキシアリウムなどを適量添加することができる。

さらに、別の方法として、原料のケイ素化合物にメタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム又は水ガラス（ケイ酸ナトリウム混合物）を用い、塩酸、硫酸、硝酸などの酸又は塩化マグネシウム、硫酸カルシウムなどの金属化合物を作用させ、加水分解処理する方法を用いることができる。この加水分解処理により、遊離のケイ酸が生成するが、このものは重合しやすく、原料の種類によって異なるが、鎖状、環状、網目状のものの混合物である。水ガラスから得られたポリケイ酸は、一般式〔2〕

【化1】



（式中のmは重合度を示し、Rは水素原子、ケイ素又はマグネシウムやアルミニウムなどの金属である。）

で表される鎖状構造のものが主体なる。

このようにして、完全な無機シリカ系化合物が得られる。なお、無機シリカ系化合物として、シリカゲル（ $\text{SiO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）も使用することができる。

この（D）層の低屈折率層は、前記のシロキサン系ポリマー又はその前駆体を含む塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、

（C）層の高屈折率層II上にコーティングし、塗膜を形成させ、加熱処理することにより、形成することができる。

このようにして形成されたシロキサン系ポリマーを含む低屈折率層において、該シロキサン系ポリマーが、シラノール基やその他親水性基を有する場合には、帯電防止性能が付与され、得られる光学用フィルムにほこりなどが付着しにくくなり、好ましい。

本発明の光学用フィルムにおいては、所望により、前記（D）層の低屈折率層上に防汚コート層を設けることができる。この防汚コート層は、一般にフッ素系樹脂を含む塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、（D）層の低屈折率層上にコーティングし、塗膜を形成させ、乾燥処理することにより、形成することができる。

この防汚コート層の厚さは、通常 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \text{ nm}$ の範囲である。該防汚コート層を設けることにより、得られる光学フィルムは、表面の滑り性が良くなると共に、汚れにくくなる。

本発明の光学用フィルムにおいては、基材フィルムのハードコート層とは反対側の面に、液晶表示体などの被着体に貼着させるための粘着剤層を形成させることができる。この粘着剤層を構成する粘着剤としては、光学用途用のもの、例えばアクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコーン系粘着剤が好ましく用いられる。この粘着剤層の厚さは、通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲である。

さらに、この粘着剤層の上に、剥離フィルムを設けることができる。この剥離フィルムとしては、例えばグラシン紙、コート紙、ラミネート紙などの紙及び各種プラスチックフィルムに、シリコーン樹脂などの剥離剤を塗付したものなどが挙げられる。この剥離フィルムの厚さについては特に制限はないが、通常 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。

【 0 0 1 7 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例で得られた光学用フィルムの物性は、以下に示す方法に従って測定

した。

(1) ボトム反射率

分光光度計〔(株)島津製作所製「UV-3101PC」〕により測定し、最も反射率が低い波長における反射率をボトム反射率とした。

(2) 耐擦傷性

スチールウール#0000を用い、荷重 $9.8 \times 10^{-3} \text{N/mm}^2$ で5往復擦った後に目視観察し、下記の判定基準で評価した。

○：傷が付かない

×：傷が付く

実施例 1

(1) 厚さ $188 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム〔東洋紡績(株)製、商品名「A4100」〕の易接着コート面に、紫外線硬化型アクリル系ハードコート剤〔JSR(株)製、商品名「デソライトKZ7224」、固形分濃度46重量%〕を、完全硬化後の厚さが $5.8 \mu\text{m}$ になるようにマイヤーバーNo.12にて塗布し、 80°C で1分間乾燥したのち、これに紫外線を光量 80mJ/cm^2 で照射して、ハーフキュア状態に硬化させ、ハードコート層を形成した。

(2) TiO_2 含有アクリル系ハードコート剤〔JSR(株)製、商品名「デソライトZ7252D」、固形分濃度45重量%、 TiO_2 ：アクリル樹脂＝75：25（重量比）〕を、固形分濃度が3重量%になるように、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールとの重量比1：1の混合溶媒で希釈して、コート剤を調製した。次いで、このコート剤を、マイヤーバーNo.4にて、上記(1)の工程で形成されたハーフキュア状態の硬化層上に、完全硬化後の厚さが 90nm になるように塗布し、 80°C で1分間乾燥したのち、これに紫外線を光量 80mJ/cm^2 で照射して、ハーフキュア状態に硬化させ、高屈折率層Iを形成した。

(3) アンチモンドープ酸化錫の分散液〔石原テクノ(株)製、商品名「SN-100Pイソブタノール分散体」、固形分濃度30重量%〕100重量部に対し、紫外線硬化型アクリル系樹脂「セイカビームEXF-01L(NS)」〔大日精

化工業(株)製、商品名] 6.6重量部を添加し、さらに、全体の固形分濃度が1重量%になるように、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールとの重量比1:1の混合溶媒で希釈し、コート剤を調製した。次いで、このコート剤を、マイヤーバーNo.4にて、上記(2)の工程で形成されたハーフキュア状態の高屈折率層I上に、完全硬化後の厚さが40nmになるように塗布し、80℃で1分間乾燥したのち、これに紫外線を光量700mJ/cm²で照射して硬化させ、高屈折率層IIを形成した。

このようにして、PETフィルム上に、屈折率1.51のハードコート層、屈折率1.72の高屈折率層I及び屈折率1.66の高屈折率層IIを順次形成させた。

(4) フッ素含有シロキサン系コーティング剤[信越化学工業(株)製、商品名「X-12-2138H」、固形分濃度3重量%]を、上記(3)の工程で形成された高屈折率層II上に、マイヤーバーNo.4で加熱処理後の厚さが140nmになるように塗布し、150℃で2分間加熱処理して、屈折率1.40の低屈折率層を形成した。

このようにして作製された光学用フィルムの物性を第1表に示す。

なお、各コート層の厚さは、大塚電子(株)製「MCPD-2000」により測定し、屈折率は(株)アタゴ製アッベ屈折計により測定した。(以下、同様)

【0018】

実施例2

実施例1(2)の工程において、コート剤の調製を以下のように変えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。高屈折率層Iの膜厚:100nm、屈折率:1.71
 <コート剤の調製>

「セイカビームEXF-01L(NS)」(前出)100重量部に対し、ITO分散体[大日本インキ化学工業(株)製、固形分濃度15重量%]2000重量部を加え、さらにイソブチルアルコール溶媒で、固形分濃度が3重量%になるように希釈してコート剤を調製した。

実施例3

実施例 1 (4) の工程において、コーティング剤をシロキサン系帯電防止剤「**コルコート P**」〔コルコート(株)製、商品名、固形分濃度 2 重量%〕に変え、マイヤーバー No. 6 で製膜した以外は、実施例 1 と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第 1 表に示す。なお、この光学用フィルムの表面抵抗値は $3 \times 10^9 \Omega / \square$ であった。

低屈折率層の膜厚：130 nm、屈折率：1.45

実施例 4

実施例 1 (4) の工程で形成された低屈折率層上に、さらにフッ素系樹脂「**オプツール DSX**」〔ダイキン工業(株)製、商品名、固形分濃度 20 重量%〕を専用希釈剤「**デムナムソルベント**」〔ダイキン工業(株)製、商品名〕で濃度 0.12 重量%に希釈して調製した防汚コーティング剤を、マイヤーバー No. 4 で乾燥厚さが 5 nm になるように塗布し、乾燥処理して防汚コート層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第 1 表に示す。

—【00-19】—

比較例 1

実施例 1 において、(2) 工程におけるコート剤濃度を 4 重量%とし、かつ (3) 工程の高屈折率層 II を形成せずに、(4) 工程を施し、低屈折率層を形成させた以外は、実施例 1 と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの特性を第 1 表に示す。高屈折率層 I の膜厚：115 nm

比較例 2

実施例 1 において、(2) 工程を施さず、かつ (3) 工程におけるコート剤濃度を 4.5 重量%に変えた以外は、実施例 1 と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの特性を第 1 表に示す。高屈折率層 II の膜厚：110 nm

比較例 3

実施例 2 (2) の工程において、コート剤の調製で、紫外線硬化型アクリル系樹脂「**セイカビーム EXF-01L (NS)**」100 重量部の代わりにポリエステル樹脂溶液〔東洋紡績(株)製、商品名「**バイロン 20SS**」、固形分濃度 30

重量%] 330重量部を用い、かつ希釈溶媒をトルエンとメチルイソブチルケトンとの重量比1：1の混合溶媒に変えると共に、紫外線を照射せずに100℃で1分間加熱処理して高屈折率層Iを形成した以外は、実施例2と同様に実施して光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの特性を第1表に示す。

高屈折率層Iの膜厚：90nm、屈折率：1.73

【0020】

【表1】

第1表

	ボトム反射率(%)／波長(nm)	耐擦傷性
実施例1	0.90／580	○
実施例2	0.95／600	○
実施例3	1.05／560	○
実施例4	0.90／580	○
比較例1	0.65／550	×
比較例2	1.40／590	○
比較例3	0.70／610	×

【0021】

【発明の効果】

本発明の光学用フィルムは、ウェットプロセス法により作製されたものであって、反射防止性能及び耐擦傷性に優れる上、製造コストが低く、例えばPDP、CRT、LCDなどの画像表示素子の反射防止フィルムとして好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

反射防止性能及び耐擦傷性に優れ、しかも製造コストの低い光学用フィルムを提供する。

【解決手段】

基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A)電離放射線による硬化樹脂を含む厚さ $2\sim 20\mu\text{m}$ のハードコート層、(B)電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.70\sim 1.95$ の範囲にある厚さ $30\sim 120\text{nm}$ の高屈折率層I、(C)電離放射線による硬化樹脂と金属酸化物を含み、屈折率が $1.60\sim 1.70$ の範囲にある厚さ $5\sim 70\text{nm}$ の高屈折率層II、及び(D)シロキサン系ポリマーを含み、屈折率が $1.37\sim 1.47$ の範囲にある厚さ $60\sim 180\text{nm}$ の低屈折率層を順次積層してなる光学用フィルムである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102980]

1. 変更年月日 1990年 8月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都板橋区本町23番23号
氏 名 リンテック株式会社